

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245818

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S		C 0 8 J 9/00	C E S A
// C 0 8 L 23:04				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-49589

(22) 出願日 平成7年(1995)3月9日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 亀 山 正 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 村 次 郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 井 肇

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多孔性フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 延伸性が良好で、空孔率が高く、剛性が低い
ため、肌ざわりが良好である多孔性フィルムおよびその製
造方法の提供。

【構成】 ポリエチレン樹脂と、飽和炭化水素化合物系ワ
ックスと、セルロース系粉末充填剤とを含む樹脂組成物
のフィルムまたはシートを延伸してなる多孔性フィル
ム、およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリエチレン樹脂と、飽和炭化水素化合物系ワックスと、セルロース系粉末充填剤とを含む樹脂組成物のフィルムまたはシートを延伸してなる多孔性フィルム。

【請求項 2】空孔率が 50% 以上である請求項 1 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 3】前記樹脂組成物が、ポリエチレン樹脂 100 重量部、ワックス状の飽和炭化水素化合物 5～100 重量部およびセルロース系粉末充填剤 5～100 重量部を含むものである請求項 1 または 2 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 4】前記飽和炭化水素化合物系ワックスが、エチレン、プロピレン、ブテンおよび 4-メチルペンテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種を含む重合体である請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 5】透気度が 1000 sec/100 cc 以下のものである請求項 1～4 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 6】耐水圧が 1000 mmH₂O 以上のものである請求項 1～5 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 7】前記飽和炭化水素化合物系ワックスが、融点 50～150℃ であるものである請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 8】ポリエチレン樹脂と、飽和炭化水素化合物系ワックスと、セルロース系粉末充填剤とを含む樹脂組成物を、フィルムまたはシートに熔融成形した後、延伸する工程を有する多孔性フィルムの製造方法。

【請求項 9】前記樹脂組成物が、ポリエチレン樹脂 100 重量部、飽和炭化水素化合物系ワックス 5～100 重量部およびセルロース系粉末充填剤 5～100 重量部を含むものである請求項 8 に記載の多孔性フィルムの製造方法。

【請求項 10】前記飽和炭化水素化合物系ワックスが、エチレン、プロピレン、ブテンおよび 4-メチルペンテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種を含む重合体である請求項 8 または 9 に記載の多孔性フィルムの製造方法。

【請求項 11】前記延伸処理が、一軸延伸処理である請求項 8～10 のいずれかに記載の多孔性フィルムの製造方法。

【請求項 12】前記延伸処理が、二軸延伸処理である請求項 8～10 のいずれかに記載の多孔性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は多孔性フィルムおよびその製造方法に関し、特に、延伸性が良好で、剛性が低いため、肌ざわりが良好な多孔性フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリオレフィン樹脂からなる多孔性フィルムが、ハウスラップ材等の建材用フィルムまたはシート、遮熱シート等の農業用シート、雨合羽、各種の保護衣等の衣料用フィルムまたはシート、コンクリート養生シート等の土木資材用フィルムまたはシート、合成紙、ポスター、封筒等の産業資材などの広範囲の用途に利用されている。

【0003】従来、この多孔性フィルムは、ポリオレフィン樹脂に充填剤を配合した樹脂組成物を熔融成形したフィルムまたはシートを延伸する方法によって製造されている。また、この方法を改良する目的で各種の方法が提案されている。例えば、ポリオレフィン樹脂に充填剤と液状ポリイソプレンゴムを配合してなる組成物を熔融成形して得たフィルムまたはシートを延伸処理する方法が提案されている（特開昭 58-149925 号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来の方法で製造された多孔性フィルムは、延伸性が低く、空孔率が低く、かつ剛性が高く、肌ざわりが悪いという欠点があった。

【0005】そこで、本発明の目的は、従来の方法による多孔性フィルムの上記欠点を改良し、延伸性が良好で、空孔率が高く、剛性が低いため、肌ざわりが良好である多孔性フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、ポリエチレン樹脂と、飽和炭化水素化合物系ワックスと、セルロース系粉末充填剤とを含む樹脂組成物のフィルムまたはシートを延伸してなる多孔性フィルムを提供するものである。

【0007】また、本発明は、前記多孔性フィルムの製造方法として、ポリエチレン樹脂と、飽和炭化水素化合物系ワックスと、セルロース系粉末充填剤とを含む樹脂組成物を、フィルムまたはシートに熔融成形した後、延伸する工程を有する多孔性フィルムの製造方法をも提供するものである。

【0008】以下、本発明の多孔性フィルムおよびその製造方法について詳細に説明する。

【0009】本発明の多孔性フィルムは、ポリエチレン樹脂、飽和炭化水素化合物系ワックスおよびセルロース系粉末充填剤を必須成分とする樹脂組成物からなるものである。この樹脂組成物の必須成分であるポリエチレン樹脂は、エチレンの単独重合体、あるいはエチレンを主成分とし、エチレンと他のオレフィンとの共重合体等が挙げられる。このポリエチレン樹脂におけるエチレンの含有量は、通常、80モル%以上である。このポリエチレン樹脂の具体例として、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレンと他のオレフィンとの共重合体等が挙げられる。

【0010】本発明において、このポリエチレン樹脂は、多孔性フィルムの製造工程における成形性と、高強度、引裂強度等の成形物性が良好となる点で、好ましくはMFRが0.01~5g/10分、特に好ましくは0.1~2g/10分であるものである。

【0011】本発明において、樹脂組成物の必須成分である飽和炭化水素化合物系ワックスは、主として飽和炭化水素化合物からなる常温で固体のロウ状の低分子量重合体物質である。この飽和炭化水素化合物系ワックスとして、例えば、パラフィンワックス、エチレン系低分子量重合体、あるいは高分子量重合体の熱分解物等が挙げられる。本発明において、この飽和炭化水素化合物系ワックスは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。このエチレン系低分子量重合体または熱分解物の原料となる高分子量重合体として、エチレン、プロピレン、ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンから選ばれる少なくとも1種を含む重合体からなるものが挙げられる。この重合体は、エチレン、プロピレン、ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~6のオレフィンの1種からなる単独重合体または2種以上からなる共重合体、あるいはこれらのオレフィンの1種または2種以上と他の α -オレフィンとの共重合体である。

【0012】本発明において、この飽和炭化水素化合物系ワックスは、フィルムもしくはシートの熔融成形時の成形性、フィルムまたはシートの延伸時における延伸性、得られた多孔性フィルムの延伸物性等の点で、融点が50~150℃、特に60~120℃であるものが好ましい。

【0013】この飽和炭化水素化合物系ワックスは、ポリエチレン樹脂を可塑性し、成形性を向上するとともに、得られる成形物に柔軟性を付与するために、重量平均分子量が300~10000程度のものであり、好ましくは500~3000程度のものである。また、分子量分布は、狭い方が成形物性の向上のためには有効である。

【0014】また、この飽和炭化水素化合物系ワックスの熔融粘度は、通常、エチレン系低分子量重合体等のポリエチレン系のワックスでは、140℃で5~1000cP程度であり、好ましくは10~2000cP程度である。また、酸価は1以下のものである。さらに、密度は、0.8~1.0g/cm³程度、好ましくは0.90~0.98g/cm³程度である。

【0015】本発明において、樹脂組成物のもう1つの成分であるセルロース系粉末充填剤は、木材セルロースを酸加水分解処理および機械的に処理して微粉化したものであり、延伸処理によって所要の多孔性および機械的性質を有する多孔性フィルムを低コストで得るための必須成分である。このセルロース系粉末充填剤の具体例として、セルロース粉末、木材パルプ、木粉等が挙げられ

る。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらの中でも、微粉化できる点で、セルロース粉末が好ましい。

【0016】このセルロース系粉末充填剤の粒径は、通常、10~1000 μ m程度であり、少ない配合量で空隙率を高め、また微粉で孔径分布が均一な多孔性フィルムが得られる点で、好ましくは50~500 μ m程度である。

【0017】また、樹脂組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤、帯電防止剤等の常用の配合剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合してもよい。

【0018】樹脂組成物中におけるポリエチレン樹脂、飽和炭化水素化合物系ワックスおよびセルロース系粉末充填剤の配合割合は、好ましくはポリエチレン樹脂100重量部に対して、飽和炭化水素化合物系ワックス5~100重量部、セルロース系粉末5~100重量部の割合であり、さらに好ましくはポリエチレン樹脂100重量部に対して、飽和炭化水素化合物系ワックス10~50重量部、セルロース系粉末充填剤10~50重量部の割合である。飽和炭化水素化合物系ワックスの配合割合が上記範囲より少なすぎると、延伸処理における延伸性に劣り、多過ぎるとポリエチレン樹脂本来の機械的強度特性を有する多孔性フィルムが得られず、また、十分な強度を有する多孔性フィルムを得ることができない。また、セルロース系粉末充填剤の配合割合が上記範囲に比べて少なすぎると、延伸処理によって多孔性フィルムを得ることが困難となり、多過ぎると、樹脂組成物をフィルムまたはシートに熔融成形する際の混練性、分散性、フィルムまたはシートの成形性が劣り、さらに、フィルムまたはシートの延伸処理による多孔性フィルムの成形における延伸性が劣る。

【0019】また、樹脂組成物の調製は、前記ポリエチレン樹脂、飽和炭化水素化合物系ワックスおよびセルロース系粉末充填剤、ならびに必要に応じて配合される各種の配合剤を、ヘンシェルミキサー、タンブラー型混合機、V型混合機等の常用の混合機を用いて混合する方法にしたがって行うことができる。

【0020】本発明において、樹脂組成物は、フィルムまたはシートに熔融成形される。この熔融成形は、樹脂組成物を熔融混練してフィルムまたはシートに成形できる方法であればよく、いずれの方法にしたがって行ってもよい。例えば、樹脂組成物を、一軸もしくは二軸のスクリー押出機、二軸混練等の常用の装置を用いて熔融混練した後、インフレーション成形、Tダイによる押出成形等によってフィルムまたはシートに成形することができる。

【0021】樹脂組成物の熔融混練時の温度は、通常、150~250℃の範囲に調整される。

【0022】また、インフレーション成形では、円形ダ

イから円筒状に一軸延伸または二軸延伸されたフィルムを引出し、さらにロール延伸により一軸延伸を行うことができる。また、Tダイによる成形では、未配向のシートまたはフィルムを成形後、ロール延伸により一軸延伸、あるいはテンター方式による二軸延伸を行うことができる。

【0023】本発明において、樹脂組成物の溶融成形によって得られるフィルムまたはシートの厚さは、特に制限されず、用途に応じて適宜選択される。例えば、高い透気性および透湿性が要求される場合には、厚さ200 μm 以下の薄膜フィルムが有用であり、高い強度、引裂強度および耐水圧性が要求される場合には、厚さ500 μm 以上のシートが有用である。

【0024】次に、フィルム状またはシート状に成形された樹脂組成物は、延伸処理され、多孔性フィルムを得ることができる。この延伸処理は、一軸延伸でも、二軸延伸でもよく、用途に応じて、適宜選択される。例えば、一軸延伸の場合には、簡易に延伸処理を行うことができる利点があり、強度の異方性を問題としない用途には、一軸延伸が有利である。また、二軸延伸の場合には、さらに薄膜化が可能であり、剛性の低下による肌ざわり性の向上、強度の異方性の解消の目的に有効である。

【0025】一軸延伸の場合は、通常、ロール延伸が用いられ、一段または二段以上の多段で行ってもよい。この時、延伸温度は室温～樹脂の融点の範囲に調整され、延伸倍率1.2～6倍、好ましくは2～4倍に延伸することによって、空孔率50%以上で、剛性が低く、肌ざわりのよい多孔性フィルムを得ることができる。

【0026】二軸延伸の場合は、同時にしくは逐次延伸が行われる。この時、延伸温度は室温から樹脂の融点までで、延伸倍率は1.2～6倍、好ましくは2～4倍で空孔率50%以上で、剛性が低く、肌ざわりのよい多孔性フィルムを得ることができる。

【0027】また、一軸または二軸延伸処理後、熱処理を行うと、寸法安定性に優れる多孔性フィルムを得ることができるため、有効である。熱処理は、80℃からフィルムの融点までの範囲の温度で行うことができ、通常、高温で短時間に行われる。

【0028】本発明の多孔性フィルムの中でも、空孔率が50%以上のものが、特に剛性が低いと、肌ざわりが良好である点で、好ましく、さらに空孔率が60～90%であるものが好ましい。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例によって、本発明を具体的に説明する。

【0030】（実施例1）高密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製、ハイゼックス8200B、MFR：0.03g/10分）100重量部と、パラフィンワックス（日本精ロウ社製#155、融点：70℃）20重

量部と、セルロース粉末（日本製紙社製、パルプパウダーW-400）30重量部とを、タンブラーで攪拌混合した。得られた混合物を、二軸押出機（日本製鋼社製、TEX-44、スクリー径：44mm）に供給してシリンダー温度：120/140/190℃で溶融混練した後、ダイス温度：190℃のTダイから押出し、引取速度：6m/minで引き取って、厚さ200 μm のフィルムを得た。得られたフィルムを、延伸温度：120℃、延伸速度：0.5m/min、および延伸倍率：縦/横＝4/4倍で同時二軸延伸して、多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムについて、延伸性、空孔率、透気度、最大孔径、平均孔径、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を、下記の方法にしたがって評価または測定した。結果を表1に示す。

【0031】延伸性：延伸状態を目視により調査し、下記の基準で評価した。

○ 延伸ムラなし、切断なし

× 延伸ムラまたは切断あり

【0032】空孔率：次式より空孔率を求めた。

$$20 \quad \text{空孔率} = (d_0 - d) / d_0 \times 100$$

d_0 ：樹脂組成物の密度

d ：延伸フィルムの密度

【0033】

最大孔径、平均孔径：水銀圧入法により求めた。

透気度：JIS P8117に準拠して評価した。

透湿度：JIS P0208に準拠して評価した。

耐水圧性：JIS L1092に準拠して評価した。

強伸度：JIS P8113、8132に準拠して評価した。

30 引裂強度：JIS P8116に準拠して評価した。

【0034】表1から、得られた多孔性フィルムが、良好な延伸性、空孔率、孔径の均質性、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度のバランスに優れたものであることがわかる。

【0035】（実施例2）実施例1で得られたシートを、一軸延伸して延伸倍率：縦/横＝4/1倍の多孔性フィルムを製造し、実施例1と同様にして、延伸性、空孔率、最大孔径、平均孔径、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を評価または測定した。結果を表1に示す。得られた多孔性フィルムは、横方向の強伸度、引裂強度が低い以外は良好な性能を有するものであることがわかる。

【0036】（実施例3）パラフィンワックスの配合割合を40重量部にした以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムを製造し、実施例1と同様にして、延伸性、空孔率、最大孔径、平均孔径、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を評価または測定した。結果を表1に示す。

【0037】（実施例4）パラフィンワックスに代えてエチレン重合型低分子量ワックス（三井石油化学工業

(株)製、三井ハイワックス200p、重量平均分子量：2000、融点：122℃)を用いた以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムを製造し、実施例1と同様にして、延伸性、空孔率、最大孔径、平均孔径、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を評価または測定した。結果を表1に示す。

【0038】(実施例5)セルロース粉末の配合量を40重量部に代えた以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムを製造し、実施例1と同様にして、延伸性、空孔率、最大孔径、平均孔径、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を評価または測定した。結果を表1に示す。

【0039】(実施例6)高密度ポリエチレンに代えて直鎖状低密度ポリエチレン(三井石油化学工業(株)製、ウルトゼックス3021F、MFR：2.1g/10分)を用いた以外は、実施例1と同様にして、延伸性、空孔率、最大孔径、平均孔径、透気度、透湿度、耐水圧性、強伸度および引裂強度を評価または測定した。結果を表1に示す。

【0040】(比較例1)高密度ポリエチレンに代えて*20

表1(その1)

	樹脂組成(重量部)			一軸 または 二軸延伸	延伸条件	
	樹脂	ワックス	充填剤		温度 (℃)	倍率
実施例1	高密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (20)	セルロース粉末 (30)	同時二軸	120	4/4
実施例2	高密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (20)	セルロース粉末 (30)	一軸	120	4/1
実施例3	高密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (40)	セルロース粉末 (30)	同時二軸	120	4/4
実施例4	高密度ポリエチレン (100)	低分子量ワックス* (20)	セルロース粉末 (30)	同時二軸	120	4/4
実施例5	高密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (20)	セルロース粉末 (40)	同時二軸	120	4/4
実施例6	線状低密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (20)	セルロース粉末 (30)	同時二軸	120	4/4
比較例1	ポリプロピレン (100)	パラフィンワックス (20)	セルロース粉末 (30)	同時二軸	160	4/4
比較例2	高密度ポリエチレン (100)	—	セルロース粉末 (30)	同時二軸	120	4/4
比較例3	高密度ポリエチレン (100)	パラフィンワックス (20)	炭酸カルシウム (30)	同時二軸	120	4/4

注 *：エチレン重合型低分子量ワックス

【0044】

【表2】

*ポリプロピレン(三井石油化学工業(株)製、ハイポールB200、MFR：0.15g/10分)を用い、押出機におけるシリンダー温度を140/190/220℃に、Tダイのダイス温度を220℃とし、延伸における温度を160℃とした以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムの製造を試みたが、セルロース粉末の劣化が激しく、良好な延伸フィルムが得られなかった。

【0041】(比較例2)パラフィンワックスを用いない以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムの製造を試みたが、二軸延伸することができず、多孔性フィルムが得られなかった。

【0042】(比較例3)セルロース粉末に代えて炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1と同様にして多孔性フィルムの製造を試みた。その結果、二軸延伸はできたが、表1に示すとおり、得られた多孔性フィルムは空孔率が低く、各種特性が満足できるものではなかった。また、孔径分布も、セルロース粉末配合系に比べて大きい傾向にある。

【0043】

表 1 (その2)

	延 伸				物 性				最大孔径/平均 孔径の比			
	延伸性	フィルム厚 (μm)	空孔率 (%)	強 度 (MD/Td) (kg/cm^2)	伸度(MD/Td) (%)	引裂強度 (MD/Td) (kg/cm^2)	透 気 度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	透 湿 度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)		耐 水 圧 (mmH_2O)	最大孔径 (μm)	平均孔径 (μm)
実施例1	○	79	68	220/190	23/20	1.2/1.1	89	9000	1800	120	25	4.8
実施例2	○	122	54	260/100	26/12	2.3/0.6	472	760	2000↑	90	18	5.0
実施例3	○	81	72	170/160	22/20	1.0/1.0	34	16000	1300	100	19	5.3
実施例4	○	77	65	230/200	23/21	1.3/1.2	97	8000	2000↑	128	29	4.4
実施例5	○	82	73	160/150	22/20	1.0/1.0	28	18000	1200	149	33	4.5
実施例6	○	76	67	180/170	27/24	1.0/0.9	88	11000	1800	124	27	4.6
比較例1	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	○	49	22	290/260	25/24	1.3/1.2	5000	100	2000↑	103	11	9.4

【0045】

【発明の効果】本発明の多孔性フィルムは、従来の方法による多孔性フィルムの上記欠点を改良し、延伸性が良好で、空孔率が高く、剛性が低いため、肌ざわりが良好なものである。特に、下記のような特徴を有するものである。特に、空孔率が50%以上のものは、好適である。

1) 多孔性：微多孔で、孔径分布が狭く、均質であるため、透気性、透湿性に優れている。また、耐水圧特性も良好である。

2) フィルム特性：一軸および二軸延伸物とも延伸倍率を高くできるため、薄膜化できるとともに、高い空孔率であるため、剛性が低く、肌ざわり性が良好である。

3) 後加工性：ヒートシール性に優れるため、各種不織布、フィルム等との貼り合わせを行うことができる。

4) 処分性：焼却時、有毒ガスを発生せず、安全に処分できる。

【0046】そのため、本発明の多孔性フィルムは、上記特性を生かして、建材用（ハウスラップ材）、農業用

50 (マルチシート、遮熱シート等)、衣料用（雨合羽、各

種保護衣等)、土木資材用(コンクリート養生シート、アスファルトオーバーレイ等)、産業資材用(合成紙、ポスター、封筒等)、濾過材用(工業廃水、ミスト除去等)、電池セパレーター用等の用途に好適に用いること*

*ができる。

【0047】また、本発明の製造方法は、上記の各種特性を有する多孔性フィルムを、既存の設備を用いて低コストで製造できる。